

534.680  
10/534680

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/045845 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B32B 15/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010125

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. September 2003 (11.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 53 395.4 15. November 2002 (15.11.2002) DE  
102 60 695.1 23. Dezember 2002 (23.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): HUHTAMAKI RONSBERG, ZWEIGNIEDER-  
LASSUNG DER HUHTAMIKI DEUTSCHLAND  
GMBH & CO.KG [DE]; Heinrich-Nicolaus-Str. 6, 87671  
Ronsberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULZ, Detlev  
[DE/DE]; An der Wilhelmshöhe 29, 87463 Dietmannsried  
(DE). HOLZMÜLLER, Arno [DE/DE]; Hanebergstr. 8,  
87437 Kempten (DE).

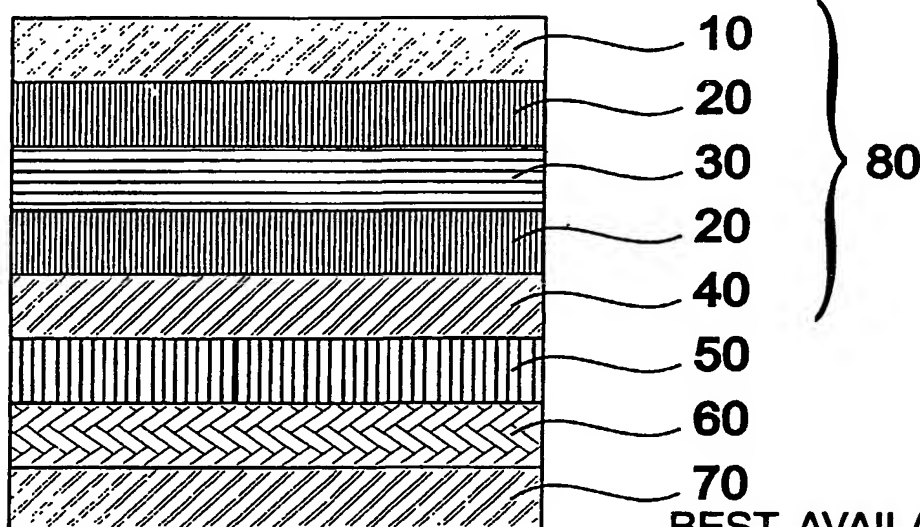
(74) Anwälte: POPP, Eugen usw.; Meissner, Bolte und Part-  
ner, Postfach 86 06 24, 81633 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MULTILAYERED LAMINATE FOR TUBES AND OTHER SIMILAR FILM-TYPE PACKAGINGS WITH AN EM-  
BEDDED BARRIER LAYER

(54) Bezeichnung: MEHRSCHICHTIGES LAMINAT FÜR TUBEN UND DERGLEICHEN FOLIENARTIGE VERPACKUN-  
GEN MIT EINGEBETTERTER BARRIERESCHICHT



BEST AVAILABLE COPY

(57) Abstract: The invention relates to a multilayered laminate for tubes and other similar film-type packagings comprising an embedded barrier layer, a metal film, especially an aluminium film, and optionally an outer structure, especially an an outer and/or sealing film. The barrier layer is made of polyamide (PA), especially aromatic and/or partially aromatic polyamide or mixtures thereof, of mixtures of PA with polyacrylnitrile (PAN) and/or ethylene vinyl alcoholcopolymers (EVOH) or of polyethylene terephthalate (PET). The invention also relates to a method for the production of said laminate.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/045845 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein mehrschichtiges Laminat für Tuben und dergleichen folienartige Verpackungen mit eingebetteter Barrierschicht, einer Metall-, insbesondere einer Aluminiumfolie, und gegebenenfalls einer äusseren Struktur, insbesondere einer Aussen- und/oder Siegelfolie, wobei die Barrierschicht aus Polyamid (PA), insbesondere aromatischem und/oder teilaromatischem Polyamid oder aus Mischungen davon, aus Mischungen von PA mit Polyacrylnitril (PAN) und/oder Ethylenvinylalkoholcopolymer (EVOH) oder aus Polyethylenterephthalat (PET) besteht. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Herstellungsverfahren für das genannte Laminat.

## Mehrschichtiges Laminat für Tuben und dergleichen folienartige Verpackungen mit eingebetteter Barrierschicht

### B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein mehrschichtiges Laminat für Tuben und dergleichen folienartige Verpackungen mit einer eingebetteten Barrierschicht sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 bzw. des Patentanspruchs 8.

Mehrschichtige Lamine werden im Bereich der Verpackungsindustrie benötigt. Sie weisen, je nach Dicke des Laminats, flexible bis relativ formstabile Eigenschaften auf und werden zur Herstellung von Tuben-, Tüten- und standstabilen Verpackungen verwendet. Insbesondere eignen sich die mehrschichtigen Lamine mit eingebetteter Barrierschicht für die Verpackung von aggressiven Substanzen und von aromahaltigen Substanzen. Dies basiert darauf, daß bei dem mehrschichtigen Laminat eine Sperrschicht vorgesehen ist, die aggressive Substanzen wie beispielsweise Peroxide, aber auch saure, basische und, insbesondere flüchtige, lösungsmittelhaltige Substanzen an einem Entweichen hindern. Ebenso wird mittels der Sperrschicht ein Entweichen von flüchtigen Geschmacks- und Geruchsstoffen vermieden.

Bisher bestand eine solche Sperrschicht in der Regel aus einer Metallfolie, die innerhalb des Laminats angeordnet war. Es hat sich jedoch erwiesen, daß diese Folie, insbesondere gegenüber hochkorrosiven oder diffusionsfreudigen Materialien Mängel aufwies, wobei, je nach Füllgut im schlimmsten Fall sogar eine Denaturierung, beispielsweise durch Oxidation, der Metallschicht – üblicherweise eine Aluminiumfolie – stattfand.

- 2 -

Eine diesbezügliche Verbesserung brachte das US-Patent 5,098,794, das zum Schutz der metallischen Sperrschicht eine zusätzliche Barrierschicht aus einem Ethylenvinylalkoholcopolymer vorschlägt. Das dortige Laminat ist jedoch lediglich für Füllmaterialien geeignet, die sich gegenüber dem Ethylenvinylalkoholcopolymer inert verhalten.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein mehrschichtiges Laminat sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Nachteile vermeidet, universell einsetzbar ist und ein gegenüber aggressiven, flüchtigen und diffusionsfreudigen Substanzen verbessertes Rückhaltevermögen aufweist.

Diese Aufgabe wird durch ein mehrschichtiges Laminat gemäß Patentanspruch 1 sowie durch ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Laminats gemäß Patentanspruch 8 gelöst.

Insbesondere wird die Aufgabe durch ein mehrschichtiges Laminat für Tuben und dergleichen folienartige Verpackungen mit einer eingebetteten Barrierschicht, einer Metall-, insbesondere Aluminiumfolie und gegebenenfalls einer äußeren Struktur, insbesondere einer Außen- und/oder Siegelfolie gelöst, wobei die Barrierschicht aus einem oder mehreren, insbesondere Mischungen, der nachfolgenden Materialien besteht:

- Polyamid (PA), insbesondere aromatisches und/oder teilaromatisches Polyamid, oder aus Mischungen davon,
- Mischungen von Polyamid (PA), insbesondere von aromatischem und/oder teilaromatischem Polyamid, oder aus Mischungen davon, mit Ethylenvinylalkoholcopolymer (EVOH) und/oder Polyacrylnitril (PAN),
- Polyethylenterephthalat (PET),
- Polyacrylnitril (PAN).

Der wesentliche Vorteil der Verwendung von Polyamid, insbesondere auch in aromatischer und/oder teilaromatischer Form sowie von Mischungen davon, sowie von Polyethylenterephthalat, Mischungen von Polyamid mit Ethylenvinylalkoholcopolymer und/oder Polyacrylnitril oder Polyacrylnitril, besteht in einem sehr breiten Anwendungsspektrum. So kann das Polyamid durch die Wahl seiner Basis- und/oder Mischungsbestandteile so hergestellt werden, daß es sich inert oder zumindest weitgehend inert gegenüber den im Füllmaterial vorhandenen aggressiven oder flüchtigen Substanzen verhält.

Alternativ zur Verwendung von Polyamid als Barrierschichtmaterial kann Polyethylenterephthalat verwendet werden. Dieses weist eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Chemikalien auf. Darüber hinaus kann es hoch verdichtet werden, so daß die Barriereigenschaften, insbesondere im Hinblick auf Diffusion nochmals verbessert sind.

Als weiteres Barrierschichtmaterial dient Polyacrylnitril, insbesondere auch in Mischung mit Polyamid und/oder Ethylenvinylalkoholcopolymer. Die Verwendung dieses Barrierschichtmaterials erweist sich besonders deshalb als besonders vorteilhaft, da Polyacrylnitril gleichzeitig als Siegelschichtmaterial dienen kann. Die Anbringung einer inneren Siegelschicht kann somit ggf. entfallen.

Erfindungsgemäß besteht eine Barrierschicht lediglich aus einem der genannten Barrierschichtmaterialien, d.h. entweder aus Polyamid, Polyacrylnitril, ggf. in Mischung mit Ethylenvinylalkoholcopolymer oder aus Polyethylenterephthalat; es ist jedoch möglich, eine zwei- oder mehrschichtige Barrierschicht zur Verfügung zu stellen. Auf diese Weise ist es beispielsweise möglich, Langzeitbehältnisse für höchst korrosive oder hoch flüchtige Füllmaterialien zur Verfügung zu stellen. Die Art der Kombination und Mischung der jeweiligen Polyamid-, Polyacrylnitril- und Polyethylenterephthalatschichten richtet sich nach den jeweiligen Erfordernissen.

Das Polyamid (PA) ist sowohl in gereckter als auch in amorpher Form einsetzbar.

Es sei jedoch betont, daß in aller Regel eine einzige einschichtige Barrierschicht aus Polyamid, Mischungen davon mit Polyacrylnitril und/oder Ethylenvinylalkoholcopolymer oder Polyethylenterephthalat ausreichend ist, um die Sperrschicht aus Metallfolie gegenüber den Füllmaterialien abzuschirmen.

Gemäß einer Ausführungsform ist die Barrierschicht auf der Innenseite der Verpackung zwischen einer inneren Siegel- bzw. Kontaktschicht und der Metallfolie bzw. -schicht, insbesondere als Teil einer Innenfolie angeordnet.

Durch diese Anordnung ist gewährleistet, daß aggressives oder flüchtiges Füllmaterial zunächst mit der Barrierschicht in Kontakt kommt und die Metallfolie, die vorzugsweise aus Aluminium gefertigt ist, einem Einfluß des Füllmaterials nicht ausgesetzt ist.

Gemäß den jeweiligen Erfordernissen und Schichtdicken ist die Barrierschicht hierbei als Teil einer Innenfolie vorgesehen, wobei die Innenfolie, insbesondere bei großen Schichtdicken, separat handhabbar ist, und beispielsweise als Schutzschicht auf Aluminiumflächen, beispielsweise von Behältern, aufgebracht werden kann.

Erfindungsgemäß ist zwischen der Barrierschicht und der Metallfolie eine zentrale Siegelschicht und/oder eine, insbesondere extrudierte, Verbindungsschicht vorgesehen. Die zentrale Siegelschicht, die als olefinische Schicht ausgebildet sein kann und im wesentlichen der inneren Siegel- bzw. Kontaktschicht entspricht, dient einerseits dazu, die Schichtstruktur zu stabilisieren als auch zur Ermöglichung einer optimierten Verbindung mit der, vorzugsweise extrudierten, Verbindungsschicht. Die Verbindungsschicht ist so ausgebildet, daß sie ihrerseits an der Aluminiumfolie haftet.

Erfindungsgemäß ist zwischen den die Barrierschicht umgebenden Schichten, insbesondere zwischen der inneren Siegelschicht und der Barrierschicht sowie einer äußeren Schicht und der Barrierschicht ein Haftvermittler vorgesehen. Der Haftvermittler dient einer Haftverbesserung zwischen der inneren Siegel- bzw. Kontaktschicht und der Barrierschicht sowie einer Haftverbesserung zwischen der Barrierschicht und der zentralen Siegelschicht. Diese Lagen bilden die vorerwähnte Innenfolie. An diese schließt sich die vorzugsweise extrudierte Verbindungsschicht an, auf welche die Alu-

miniumfolie folgt. Die Aluminiumfolie ist ihrerseits außenseitig mit einer äußeren Struktur, beispielsweise einer extrudierten Folie, beispielsweise in Form einer Außen- bzw. Siegelfolie versehen, die Olefine aufweist.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Metall-, insbesondere Aluminiumfolie mit einem einen Chrom-Komplex aufweisenden, insbesondere lackartigen, Material beschichtet. Diese Chrom-Komplex-Beschichtung ist Idealerweise auf die Aluminiumfolie auflackiert und schützt diese zusätzlich vor stark oxidierenden Produkten, wie beispielsweise Peroxiden.

Die erfindungsgemäß möglichen Schichtdicken sowie die für die einzelnen Schichten bevorzugten Materialien sind den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 zu entnehmen:

Tabelle 1

Schicht	Schichtdicke	Schichtdicke vorzugsweise	besonders bevorzugte Schichtdicke
innere Siegel- bzw. Kontaktschicht	1 µm - 250 µm	3 µm - 150 µm	5 µm - 100 µm
Haftvermittler	1 µm - 140 µm	3 µm - 40 µm	5 µm - 25 µm
Barrierschicht	1 µm - 180 µm	2 µm - 80 µm	3 µm - 50 µm
zentrale Siegelschicht	1 µm - 250 µm	3 µm - 150 µm	5 µm - 100 µm
Verbindungsschicht	1 µm - 180 µm	3 µm - 80 µm	5 µm - 50 µm
Metallfolie	1 µm - 150 µm	3 µm - 65 µm	5 µm - 40 µm
äußere Struktur	1 µm - 300 µm	0 µm - 190 µm	0 µm - 110 µm

Tabelle 2:

Schicht	Material(ien)
innere Siegel- bzw. Kontaktschicht	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Ethylenacrylsäure (EAA), Polyacrylnitril (PAN), Ethylenmethacrylat (EMA), Mischungen vorgenannter Materialien
Haftvermittler	Maleinsäureanhydrid (MSA), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Mischungen vorgenannter Materialien
zentrale Siegelschicht	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Ethylenacrylsäure (EAA), Polyacrylnitril (PAN), Ethylenmethacrylat (EMA), Mischungen vorgenannter Materialien

Verbindungsschicht	Ethylenacrylsäure (EAA), Ethylenmethacrylat (EMA), Maleinsäureanhydrid (MSA), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Polyethylen (PE), Mischungen vorgenannter Materialien
äußere Struktur	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Ethylenacrylsäure (EAA), Polyacrylnitril (PAN), Ethylenmethacrylat (EMA), Färbemittel, Mischungen vorgenannter Materialien

Somit stellt sich der grundsätzliche Aufbau des erfindungsgemäßen mehrschichtigen Laminats wie folgt dar:

- Innenfolie, bestehend aus:
  - innere Siegel-/Kontaktschicht aus PE, PP, PAN oder modifizierten Olefinen wie Ionomeren, EAA, sowie Mischungen davon;
  - Haftvermittler aus MAS, modifizierten Olefinen, sowie Mischungen davon;
  - Barrierschicht bestehend aus PA, teilaromatischem PA, aromatischem PA, Mischungen von PA mit PAN und/oder EVOH, PAN, PET sowie Mischungen davon;
  - Haftvermittler aus MAS, modifizierten Olefinen, sowie Mischungen davon;
  - zentrale Siegel-/Kontaktschicht, Grundaufbau wie Siegelschicht (muß nicht zwingend der Siegelschicht entsprechen);
- extrudierte Verbindungslage aus EAA, EMA, MSA, Ionomer oder anderen modifizierten Olefinen, kann auch ein Coextrudat mit PE oder zwei der genannten Stoffe sein;
- Alufolie;
- äußere Struktur aus extrudierter Schicht in Form einer Außen-/Siegelfolie olefinischer Zusammensetzung.

Des weiteren wird die erfindungsgemäße Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Laminats für Tuben und dergleichen folienartige Verpackungen mit eingebetteter Barrierschicht, einer Metall-, insbesondere Aluminiumfolie und gegebenenfalls einer äußeren Struktur, insbesondere Außen- und/oder Siegelfolie gelöst,



wobei als Barrierschicht eines oder mehrere, insbesondere Mischungen der folgenden Materialien verwendet wird:

- Polyamid (PA), insbesondere aromatisches und/oder teilaromatisches Polyamid, oder aus Mischungen davon,
- Mischungen von Polyamid (PA), insbesondere von aromatischem und/oder teilaromatischem Polyamid, oder aus Mischungen davon, mit Ethylenvinylalkoholcopolymer (EVOH) und/oder Polyacrylnitril (PAN),
- Polyethylenterephthalat (PET),
- Polyacrylnitril (PAN).

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird eine Innenfolie, bestehend aus zumindest einer Siegel- bzw. Kontaktschicht und der Barrierschicht sowie zumindest einem zwischen der Barrierschicht und der Siegel- bzw. Kontaktschicht angeordneten Haftvermittler koextrudiert.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird die Barrierschicht als Film hergestellt und mittels einer Extrusions- oder Kleberkaschierung auf die innere Siegel- bzw. Kontaktschicht aufgebracht.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die zentrale Siegelschicht, die im Inneren des Laminats liegt und als Olefinschicht ausgebildet ist, optional ist und, sofern dies erwünscht ist, weggelassen werden kann, wohingegen die innere Siegelschicht erfindungsgemäß notwendig ist.

Demgemäß werden entsprechend einer weiteren Ausführungsform der Erfindung die innere Siegel- bzw. Kontaktschicht, die Barrierschicht und optional eine zentrale Siegel- bzw. Kontaktschicht, gegebenenfalls unter Verwendung eines Haftvermittlers, insbesondere eines Primers, vorzugsweise eines Methacrylats, direkt auf die Metallschicht aufgebracht. Somit wird eine Polyethylen/Polyamid/(Polyethylen)-Struktur mittels einer

Koextrusionsbeschichtung, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines geeigneten Primers, auf das Aluminium aufgebracht, so daß die innere Olefinlage bzw. bei einem Weglassen derselben, wie dies durch die Klammer angedeutet ist, die Polyamidschicht direkt an der Aluminiumfolie anliegt.

Es sei erwähnt, daß selbstverständlich die in der Tabelle für die einzelnen Schichten genannten alternativen Materialien eingesetzt werden können.

Erfindungsgemäß ist es weiterhin möglich, die Metall-, insbesondere Aluminiumfolie mit einem einen Chrom-Komplex aufweisenden, insbesondere lackartigen, Material zu beschichten. Hierdurch kann die Resistenz der Aluminiumfolie gegenüber stark oxidierenden Substanzen deutlich verbessert werden.

Verfahrensseitig werden die in den Tabellen 1 und 2 genannten Schichtdicken hergestellt und die Materialien für die Herstellung der jeweiligen Schichten verwendet.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß die äußere Struktur Färbemittel enthalten kann. Hierzu zählen erfindungsgemäß auch Label sowie andere zur Gestaltung eines Designs oder einer Produktbezeichnung geeignete Mittel. Diese können als Schicht, Folie oder als integrativer Bestandteil der äußeren Struktur auf die Aluminiumfolie aufgebracht sein. Darüber hinaus kann die Aluminiumfolie direkt bedruckt sein.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels beschrieben, das anhand der Abbildung näher erläutert wird.

Hierbei zeigt:

Fig. 1            eine schematische Darstellung des Schichtaufbaus eines erfindungsgemäßen Laminats.

In der nachfolgenden Beschreibung werden für gleiche und gleichwirkende Teile dieselben Bezugswerte verwendet.

Auf eine innerste, dem Füllmaterial zugewandten, Siegel- bzw. Kontaktschicht 10 aus Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), aus modifizierten Olefinen, wie beispielsweise Ionomeren oder Ethylenacrylsäure (EAA) oder dergleichen Acrylverbindungen einschließlich Mischungen der vorgenannten Materialien schließt sich eine Schicht eines Haftvermittlers 20 aus Maleinsäureanhydrid (MSA), modifizierten Olefinen, insbesondere Ionomeren oder Mischungen daraus, an. Die Siegel- bzw. Kontaktschicht 10 weist eine Schichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  auf, während die Haftvermittler-Schicht 20 eine Dicke von 5  $\mu\text{m}$  bis 25  $\mu\text{m}$  aufweist. An die Haftvermittler-Schicht 20 schließt sich die Barrierschicht 30 bestehend aus Polyamid, teilaromatischem Polyamid, aromatischem Polyamid oder Mischungen davon mit einer Schichtdicke von 3  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$  an. Ein zu Polyamid alternatives Material stellt Polyethylenterephthalat dar. Es schließen sich nun drei Schichten an, die optional einzeln oder gemeinsam weggelassen werden können: die innerste dieser optionalen Schichten besteht aus einem Haftvermittler 20 der oben genannten Art und ist gefolgt von einer olefinischen Schicht 40, die die zentrale Siegelschicht 40 darstellt und in ihrem Aufbau, jedoch nicht zwingend, der inneren Siegelschicht 10 entspricht. Hinsichtlich der Schichtdicke entsprechen die Haftvermittler-Schicht 20 und die zentrale Siegelschicht 40 den Dicken der vorgenannten weiter innen liegenden entsprechenden Schichten 20, 10. Die bisher genannten Schichten sind in Form einer Innenfolie 80 ausbildbar, die eine Schichtdicke im Bereich von 25  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$  hat. Die Innenfolie 80 ist vorzugsweise coextrudiert.

In Richtung nach außen schließt sich an die zentrale Siegelschicht 40 eine, vorzugsweise extrudierte, Verbindungsschicht 50 aus Ethylenacrylsäure (EAA), Polyacrylnitril (PAN), Ethylenmethacrylat (EMA), Maleinsäureanhydrid (MSA), aus modifizierten Olefinen, insbesondere Ionomeren, an. Die extrudierte Verbindungsschicht 50 kann auch ein Koextrudat aus Polyethylen (PE) mit und/oder zwei der oben genannten Stoffe sein. Die Dicke der extrudierten Verbindungsschicht 50 liegt im Bereich von 5  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$ .

- 10 -

An die extrudierte Verbindungsschicht 50 schließt sich nach außen die Aluminiumfolie 60 mit einer Schichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  bis 40  $\mu\text{m}$  an.

Als äußerste Schicht folgt eine äußere Struktur 70 aus einer extrudierten Lage und einer Außen- bzw. Siegelfolie, die eine im wesentlichen olefinische Zusammensetzung aufweist.

Die Gesamtdicke eines erfindungsgemäßen mehrschichtigen Laminats liegt im Bereich von 150  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$ .

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß alle oben beschriebenen Teile für sich alleine gesehen und in jeder Kombination, insbesondere die in der Zeichnung dargestellten Details als erfindungswesentlich beansprucht werden. Abänderungen hiervon sind dem Fachmann geläufig.

### **B e z u g s z e i c h e n l i s t e**

- |    |                                      |
|----|--------------------------------------|
| 10 | innere Siegel- bzw. Kontaktschicht   |
| 20 | Haftvermittler                       |
| 30 | Barriereschicht                      |
| 40 | zentrale Siegel- bzw. Kontaktschicht |
| 50 | Verbindungsschicht                   |
| 60 | Metallfolie                          |
| 70 | äußere Struktur                      |
| 80 | Innenfolie                           |

---

Mehrschichtiges Laminat für Tuben und dergleichen folienartige Verpackungen  
mit eingebetteter Barrierschicht

---

**P a t e n t a n s p r ü c h e**

1. Mehrschichtiges Laminat für Tuben und dergleichen folienartige Verpackungen mit eingebetteter Barrierschicht (30), Metall-, insbesondere Aluminiumfolie (60) und gegebenenfalls einer äußeren Struktur, insbesondere Außen- und/oder Siegelfolie (70),  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s  
die Barrierschicht (30) aus einem oder mehreren, insbesondere Mischungen, der nachfolgenden Materialien besteht:
  - Polyamid (PA), insbesondere aromatisches und/oder teilaromatisches Polyamid, oder aus Mischungen davon,
  - Mischungen von Polyamid (PA), insbesondere aromatischem und/oder teilaromatischem Polyamid, oder aus Mischungen davon mit Ethylenvinylalkoholcopolymer (EVOH) und/oder Polyacrylnitril (PAN),
  - Polyethylenterephthalat (PET),
  - Polyacrylnitril (PAN).
2. Laminat nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s  
die Barrierschicht (30) auf der Innenseite der Verpackung zwischen einer inneren Siegel- bzw. Kontaktschicht (10) und der Metallfolie bzw. -schicht (60), insbesondere als Teil einer Innenfolie (80), angeordnet ist.

- 12 -

3. Laminat nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
zwischen der Barrierschicht (30) und der Metallfolie (60) eine zentrale  
Siegelschicht (40) und/oder eine, insbesondere extrudierte, Verbindungsschicht  
(50) vorgesehen ist.
4. Laminat nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
zwischen den die Barrierschicht (30) umgebenden Schichten, insbesondere der  
inneren Siegelschicht (10) und einer äußeren Schicht, und der Barrierschicht  
(30) ein Haftvermittler (20) vorgesehen ist.
5. Laminat nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Metall-, insbesondere Aluminiumfolie (60) mit einem einen Chrom-Komplex  
aufweisenden, insbesondere lackartigen, Material beschichtet ist.
6. Laminat nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die jeweiligen Schichten eine Dicke gemäß der nachfolgenden Tabelle aufweisen:

Schicht	Schichtdicke	Schichtdicke vorzugsweise	besonders bevorzugte Schichtdicke
innere Siegel- bzw. Kontaktschicht (10)	1 µm - 250 µm	3 µm - 150 µm	5 µm - 100 µm
Haftvermittler (20)	1 µm - 140 µm	3 µm - 40 µm	5 µm - 25 µm
Barrierschicht (30)	1 µm - 180 µm	2 µm - 80 µm	3 µm - 50 µm
zentrale Siegelschicht (40)	1 µm - 250 µm	3 µm - 150 µm	5 µm - 100 µm
Verbindungsschicht (50)	1 µm - 180 µm	3 µm - 80 µm	5 µm - 50 µm
Metallfolie (60)	1 µm - 150 µm	3 µm - 65 µm	5 µm - 40 µm
äußere Struktur (70)	1 µm - 300 µm	0 µm - 190 µm	0 µm - 110 µm

7. Laminat nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die jeweiligen Schichten Materialien gemäß nachfolgenden Tabelle jeweils allein  
oder in Kombination aufweisen:

Schicht	Material(ien)
innere Siegel- bzw. Kontaktschicht (10)	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Ethylenacrylsäure (EAA), Polyacrylnitril (PAN), Ethylenmethacrylat (EMA), Mischungen vorgenannter Materialien
Haftvermittler (20)	Maleinsäureanhydrid (MSA), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Mischungen vorgenannter Materialien
zentrale Siegelschicht (40)	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Ethylenacrylsäure (EAA), Polyacrylnitril (PAN), Ethylenmethacrylat (EMA), Mischungen vorgenannter Materialien
Verbindungsschicht (50)	Ethylenacrylsäure (EAA), Ethylenmethacrylat (EMA), Maleinsäureanhydrid (MSA), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Polyethylen (PE), Mischungen vorgenannter Materialien
äußere Struktur (70)	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Ethylenacrylsäure (EAA), Polyacrylnitril (PAN), Ethylenmethacrylat (EMA), Färbemittel, Mischungen vorgenannter Materialien

8. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Laminats für Tuben und dergleichen folienartige Verpackungen mit eingebetteter Barrierschicht (30), Metall-, insbesondere Aluminiumfolie (60) und gegebenenfalls einer äußeren Struktur (70), insbesondere Außen- und/oder Siegelfolie (70),  
dadurch gekennzeichnet, dass  
als Barrierschicht (30)
- Polyamid (PA), insbesondere aromatisches und/oder teilaromatisches Polyamid, oder aus Mischungen davon,
  - Mischungen von Polyamid (PA), insbesondere aromatischem und/oder teilaromatischem Polyamid, oder aus Mischungen davon mit Ethylenvinylalkoholcopolymer (EVOH) und/oder Polyacrylnitril (PAN),
  - Polyethylenterephthalat (PET),
  - Polyacrylnitril (PAN)
- verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
eine Innenfolie (80), bestehend aus zumindest einer Siegel- bzw. Kontaktschicht

(10, 40) und der Barrierschicht (30) sowie zumindest einem zwischen der Barrierschicht (30) und der Siegel- bzw. Kontaktschicht (10, 40) angeordneten Haftvermittler (20) coextrudiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Barrierschicht (30) als Film hergestellt und mittels einer Extrusions- oder Kleberkaschierung auf eine innere Siegel- bzw. Kontaktschicht (10) aufgebracht wird.
11. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die innere Siegel- bzw. Kontaktschicht (10), die Barrierschicht (30) und optional eine zentrale Siegel- bzw. Kontaktschicht (40), gegebenenfalls unter Verwendung eines Haftvermittlers (20), insbesondere eines Primers, vorzugsweise eines Methacrylats, direkt auf die Metallschicht (60) aufgebracht werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Metall-, insbesondere Aluminiumfolie (60) mit einem einen Chrom-Komplex aufweisenden, insbesondere lackartigen, Material beschichtet wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die jeweiligen Schichten mit einer Dicke gemäß der nachfolgenden Tabelle erzeugt werden:

Schicht	Schichtdicke	Schichtdicke vorzugsweise	besonders bevorzugte Schichtdicke
innere Siegel- bzw. Kontaktschicht (10)	1 $\mu\text{m}$ - 250 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$ - 150 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$ - 100 $\mu\text{m}$
Haftvermittler(20)	1 $\mu\text{m}$ - 140 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$ - 40 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$ - 25 $\mu\text{m}$
Barrierschicht (30)	1 $\mu\text{m}$ - 180 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$ - 80 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$ - 50 $\mu\text{m}$
zentrale Siegelschicht (40)	1 $\mu\text{m}$ - 250 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$ - 150 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$ - 100 $\mu\text{m}$
Verbindungsschicht (50)	1 $\mu\text{m}$ - 180 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$ - 80 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$ - 50 $\mu\text{m}$
Metallfolie(60)	1 $\mu\text{m}$ - 150 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$ - 65 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$ - 40 $\mu\text{m}$
äußere Struktur (70)	1 $\mu\text{m}$ - 300 $\mu\text{m}$	0 $\mu\text{m}$ - 190 $\mu\text{m}$	0 $\mu\text{m}$ - 110 $\mu\text{m}$



14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die jeweiligen Schichten mit Materialien gemäß der nachfolgenden Tabelle  
erzeugt werden:

Schicht	Material(ien)
innere Siegel- bzw. Kontaktschicht (10)	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Ethylenacrylsäure (EAA), Polyacrylnitril (PAN), Ethylenmethacrylat (EMA), Mischungen vorgenannter Materialien
Haftvermittler (20)	Maleinsäureanhydrid (MSA), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Mischungen vorgenannter Materialien
zentrale Siegelschicht (40)	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Ethylenacrylsäure (EAA), Polyacrylnitril (PAN), Ethylenmethacrylat (EMA), Mischungen vorgenannter Materialien
Verbindungsschicht (50)	Ethylenacrylsäure (EAA), Ethylenmethacrylat (EMA), Maleinsäureanhydrid (MSA), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Polyethylen (PE), Mischungen vorgenannter Materialien
äußere Struktur (70)	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), modifizierte Olefine, insbesondere Ionomere, Ethylenacrylsäure (EAA), Polyacrylnitril (PAN), Ethylenmethacrylat (EMA), Färbemittel Mischungen vorgenannter Materialien

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10125

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B65D B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 321 172 A (AMERICAN NATIONAL CAN CO) 21 June 1989 (1989-06-21) cited in the application page 2, lines 39-52 - page 4, lines 50-57; claims 1,18,25-27; figures 1,2	1-14
A	& US 5 098 794 A (SCHAEFER SUZANNE E) 24 March 1992 (1992-03-24) cited in the application	12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200168 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 2001-599879 XP002276000	1,3-8, 10-14
A	& JP 2001 176461 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 29 June 2001 (2001-06-29) abstract; claims 1,2; figure 1; example; tables 3,4,8,9,17,19,21-24	2,9

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 April 2004

Date of mailing of the international search report

16/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10125

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 200168            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A85, AN 2001-599880            XP002276001            &amp; JP 2001 176463 A (DAINIPPON PRINTING CO            LTD) 29 June 2001 (2001-06-29)            abstract; claims 1-3; figure 1; example;            tables 8-9-11,18,22,23            -----         </p>	<p>1,3-8, 10-14</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10125

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0321172	A	21-06-1989	US 5098794 A	24-03-1992
			AT 137466 T	15-05-1996
			AU 645711 B2	20-01-1994
			AU 2284092 A	03-12-1992
			AU 645712 B2	20-01-1994
			AU 2284192 A	03-12-1992
			AU 628308 B2	17-09-1992
			AU 2685488 A	15-06-1989
			BR 8806606 A	22-08-1989
			CA 1335561 C	16-05-1995
			DE 3855253 D1	05-06-1996
			DE 3855253 T2	05-12-1996
			EP 0321172 A2	21-06-1989
			ES 2086302 T3	01-07-1996
			GR 3020520 T3	31-10-1996
			IE 883707 L	14-06-1989
			JP 1215539 A	29-08-1989
			KR 9607005 B1	27-05-1996
			MX 170874 B	21-09-1993
			NZ 227291 A	29-01-1992
			US 5165988 A	24-11-1992
			ZA 8809268 A	30-08-1989
			US 4986053 A	22-01-1991
US 5098794	A	24-03-1992	AT 137466 T	15-05-1996
			AU 628308 B2	17-09-1992
			AU 2685488 A	15-06-1989
			BR 8806606 A	22-08-1989
			CA 1335561 C	16-05-1995
			DE 3855253 D1	05-06-1996
			DE 3855253 T2	05-12-1996
			EP 0321172 A2	21-06-1989
			ES 2086302 T3	01-07-1996
			GR 3020520 T3	31-10-1996
			IE 883707 L	14-06-1989
			JP 1215539 A	29-08-1989
			KR 9607005 B1	27-05-1996
			MX 170874 B	21-09-1993
			NZ 227291 A	29-01-1992
			US 4986053 A	22-01-1991
			AU 645711 B2	20-01-1994
			AU 2284092 A	03-12-1992
			AU 645712 B2	20-01-1994
			AU 2284192 A	03-12-1992
			US 5165988 A	24-11-1992
			ZA 8809268 A	30-08-1989
JP 2001176461	A	29-06-2001	NONE	
JP 2001176463	A	29-06-2001	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10125

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B32B15/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B65D B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 321 172 A (AMERICAN NATIONAL CAN CO) 21. Juni 1989 (1989-06-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 39-52 - Seite 4, Zeilen 50-57; Ansprüche 1,18,25-27; Abbildungen 1,2	1-14
A	& US 5 098 794 A (SCHAEFER SUZANNE E) 24. März 1992 (1992-03-24) in der Anmeldung erwähnt ----- -/-	12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Derz, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200168 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 2001-599879 XP002276000 & JP 2001 176461 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 29. Juni 2001 (2001-06-29)	1,3-8, 10-14
A	Zusammenfassung; Ansprüche 1,2; Abbildung 1; Beispiel; Tabellen 3,4,8,9,17,19,21-24	2,9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200168 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 2001-599880 XP002276001 & JP 2001 176463 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 29. Juni 2001 (2001-06-29) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3; Abbildung 1; Beispiel; Tabellen 8-9-11,18,22,23	1,3-8, 10-14

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10125

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0321172	A	21-06-1989	US 5098794 A 24-03-1992
			AT 137466 T 15-05-1996
			AU 645711 B2 20-01-1994
			AU 2284092 A 03-12-1992
			AU 645712 B2 20-01-1994
			AU 2284192 A 03-12-1992
			AU 628308 B2 17-09-1992
			AU 2685488 A 15-06-1989
			BR 8806606 A 22-08-1989
			CA 1335561 C 16-05-1995
			DE 3855253 D1 05-06-1996
			DE 3855253 T2 05-12-1996
			EP 0321172 A2 21-06-1989
			ES 2086302 T3 01-07-1996
			GR 3020520 T3 31-10-1996
			IE 883707 L 14-06-1989
			JP 1215539 A 29-08-1989
			KR 9607005 B1 27-05-1996
			MX 170874 B 21-09-1993
			NZ 227291 A 29-01-1992
			US 5165988 A 24-11-1992
			ZA 8809268 A 30-08-1989
			US 4986053 A 22-01-1991
US 5098794	A	24-03-1992	AT 137466 T 15-05-1996
			AU 628308 B2 17-09-1992
			AU 2685488 A 15-06-1989
			BR 8806606 A 22-08-1989
			CA 1335561 C 16-05-1995
			DE 3855253 D1 05-06-1996
			DE 3855253 T2 05-12-1996
			EP 0321172 A2 21-06-1989
			ES 2086302 T3 01-07-1996
			GR 3020520 T3 31-10-1996
			IE 883707 L 14-06-1989
			JP 1215539 A 29-08-1989
			KR 9607005 B1 27-05-1996
			MX 170874 B 21-09-1993
			NZ 227291 A 29-01-1992
			US 4986053 A 22-01-1991
			AU 645711 B2 20-01-1994
			AU 2284092 A 03-12-1992
			AU 645712 B2 20-01-1994
			AU 2284192 A 03-12-1992
			US 5165988 A 24-11-1992
			ZA 8809268 A 30-08-1989
JP 2001176461	A	29-06-2001	KEINE
JP 2001176463	A	29-06-2001	KEINE